

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭57-140

⑤Int. Cl.³
 C 08 J 7/04
 C 08 G 18/00
 18/67

識別記号 厅内整理番号
 7415-4F
 7016-4J
 7016-4J

⑩公開 昭和57年(1982)1月5日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

④被覆成形品の製造方法

①特 願 昭56-63492
 ②出 願 昭56(1981)4月28日
 優先権主張 ③1980年5月1日③米国(US)
 ③145800
 ④發明者 ロバート・エフ・ネーピン
 アメリカ合衆国ウイスコンシン
 州53074ポート・ワシントン・
 ノース・ホールデン・ストリート679

⑦發明者 ジェームス・アール・プロム
 アメリカ合衆国ウイスコンシン
 州53074ポート・ワシントン・
 ハイウェイ33ルート1
 ⑦出願人 フリーマン・ケミカル・コーポ
 レーション
 アメリカ合衆国ウイスコンシン
 州53074ポート・ワシントン・
 ピーオーボックス247
 ⑦代理人 弁理士 杉村暁秀 外1名

明細書

1 発明の名称 被覆成形品の製造方法

2 特許請求の範囲

1. 热め台せ金型で繊維強化熱硬化プラスチック物品を生成し；該物品が所望の形に達した後、前記金型を開口し；該開口金型に、
 - A.(1)有機ジイソシアネート；
 - (2)ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレート；
 - (3)アルキレンジオール、アルキレンジオールエステルおよびポリエステル；アルキレンジオールエーテルおよびポリエーテルから成る群から選ばれた有機ジオールの未反応の-NCO基を殆んど含まない反応生成物であるポリウレタンポリアクリレート、
- B. アルファ、ベータ-エチレン系不飽和共重合性单體、
- C. 充填剤、

を含む組成物を供給し；金型を密閉して前記物品の少なくとも1表面に前記組成物を展開

させ；前記物品が一層硬化し前記組成物が硬化するまで、成形温度にて前記金型を密閉した状態に保持し；該金型を開口し、少くともその1表面に接着性コーティングを有する繊維強化熱硬化性プラスチック成形品を取出すことを特徴とする被覆成形品の製造方法。

2. 有機ジオール如ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートのモル比が0.15～0.5であり、有機ジイソシアネート基が組成物中0.9～1.0のNCO/OH比を発現させて十分な量である特許請求の範囲第1項記載の方法。
3. 有機ジイソシアネートがトルエンジイソシアネートである特許請求の範囲第2項記載の方法。
4. 有機ジオールがアジビン酸とジエチレングリコールの二官能価ポリエステルである特許請求の範囲第2項記載の方法。
5. 有機ジオールがオリブロビレングリコールである特許請求の範囲第2項記載の方法。

6. エチレン系不飽和共重合性単量体の各重合部に対し、0.025～5.0重量部のポリウレタンポリアクリレートを併給する歯科練成の範例第1作記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は金型内被着コーティングを有する熱硬化繊維強化成形品に関するものである。

マツチドタイ成形-繊維強化熱硬化樹脂生成物は高温の前め台せ金型で生成される。このプロセスの欠点のひとつは成形品の表面が不規則にかかる傾向があり強化繊維、通常はガラス繊維の露出面を有する傾向があることである。

金型コーティング-金型内コーティングの技術は前め台せ金型内の物品の硬化を著しく進めた後に成形品の表面の特性を改良するために開発された、米国特許第4,081,578号。マツチドタイ成形プロセスでは2個またはそれ以上の成形金型粒子が共働して金型キヤビティを形成する。成形組成物（重合性熱硬化性樹脂および繊維強化材および通常充填材、触媒、離型剤、その他の試薬）を該

め台せ金型表面間の余型キヤビティに入れる。成形金型粒子を合わせて成形組成物を余型キヤビティ全体に亘り広げ硬化が殆んど完了するまで成形材料を接触する。加熱した金型粒子で重合が開始する。重合が十分に進んだ場合、すなわち物品が金型キヤビティの形をとる場合、金型表面をわすかに、通常は0.026～1.016mm（3～40ミル）の間隔で分離し、液体の金型内コーティング組成物を加压下で余型キヤビティに注入する。その後金型粒子を加压下で再磨合させて、液体コーティング組成物を部分硬化物品の表面に分散させ、隣接する金型粒子の表面と合わせる。適当な時間を経た後、物品の重合化が殆んど完了し、コーティング組成物の重合が殆んど完了する。このとき、金型粒子を分離して被覆成形品を取出す。

2成分金型内コーティング組成物が米国特許第4,081,578号で知られており、1の成分としてボリイソシアネートが用いられ、他の成分として水酸基を末端基とする高分子量不飽和ポリエステル樹脂が用いられている。これらの組成物は複合後

のボントライフが短いので迅速に使用する必要がある。これらの組成物は接着性が不十分である。

このため成形業者が調製し長期間保持することができる单一成分のコーティング組成物が必要であつた。

本発明は熱硬化性繊維強化プラスチック成形品用の金型内コーティング組成物を提供するものである。この組成物はポリウレタンポリアクリレートおよび共重合性エチレン系不飽和単量体、重合開始剤および不活性粒状充填剤を含む充填剤、顔料、離型剤を含有する。ポリウレタンポリアクリレートは1. 有機ジイソシアネート、2. ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレート、3. 有機ジオールの未反応-NCO基を殆んど含まない反応生成物である。

以下実施例に基づき本発明を詳細に説明する。

ポリウレタンポリアクリレートはエチレン系不飽和共重合性単量体の各重合部につき0.025～5.0重量部から成る。

ポリウレタンポリアクリレートまたはメタクリ

レート

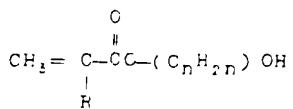
ポリウレタンポリアクリレートまたはポリメタクリレートは有機ジイソシアネート、ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートおよび有機ジオールを化合させて調製することができるオリゴマーである。

有機ジイソシアネート 好ましい有機ジイソシアネートはトルエンジイソシアネート（TDI）である。容易に入手できるTDIの2、4-および2、6-異性体の混合物が有用である。他の有機ジイソシアネートにはイソホロジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネートがある。一般に1.8～2.2の-NCO当量を有するポリイソシアネートとモノイソシアネートの混合物が有用で本発明の目的のためジイソシアネートとして識別することができる。

ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレート 一般にこれらの物質はヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、

ヒドロキシブチルアクリレートまたはメタクリレートを含み、ヒドロキシル基は通常アルキル基のベータ位の炭素に結合している。アルキル基は3個までの炭素原子を含むことができる。

次に元オホ造式は有由カヒドロキシアルキルアクリレートおよびメタクリレートである。



(式中のE = -H または -CH₃、およびn = 整数2~8)。

有機ジオール ポリウレタンポリアクリレートまたはメタクリレートから成るオリゴマーのコアとして有機ジオールを用いる。ポリウレタンポリアクリレート中の有機ジオールの割合は各オリゴマーの大きさに影響する。有用な有機ジオールにはアルキレンジオール、例えばエチレンクリコール、プロピレンクリコール、ジエチレンクリコール、ジイソプロピレンクリコール、ポリエチレンクリコール、ポリブロピレンクリコール、ブ

タンジオールのヒドロキシアルキルエーテル等、ジエステルジオール、例えばジカルボン酸または無水物のジエステル反応生成物、および既述の有機ジオール、例えばアジピン酸のジエステルが含まれ、ジエチレングリコールは本発明の目的に有用な有機ジオールである。ジエステルジオールのアルキレンオキシド付加物を用いることができる。

割合 0.15~0.5モルの有機ジオールを各1モルのヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートに添加する。有機ジイソシアネートを系内のNCO/OHの比が0.9~1.0であるように加える。

調製 ポリウレタンポリアクリレートまたはメタクリレートを、-NCO基とヒドロキシル基とを反応させる適当な触媒、例えば錫触媒の存在下で有機ジオール、有機ジイソシアネートおよびヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートを反応させて生成する。好ましい方法では有機ジイソシアネートとヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートとを反応させてアク

リルまたはメタクリル基および反応-NCO基を有するウレタン生成物を生成する。次いで殆んど全部の-NCO基が反応するまでモノイソシアネートを有機ジオールにて台せる。得られたオリゴマーを適当なエチレン系不飽和共重合性単量体にて解して有効水素まで混合物の粒度を下げる。一般にポリウレタンオリゴアクリレートは約2~90パーセントの(コーティング組成物の)樹脂状成分を含みエチレン系不飽和共重合性単量体は93~10重量部パーセントの(コーティング組成物の)樹脂状成分を含む。さてポリウレタンポリアクリレートはエチレン系不飽和共重合性単量体の各重量部につき約6.025~約5.0重量部である。

共重合性単量体 共重合性単量体はステレン、アルファメチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、ジアクリルフタレート、アクリレートまたはメタクリレートエステル、例えばエチルアクリレート、メチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレートおよび相当するメタクリレート、エチ

レンクリコールジアクリレート、エチレンクリコールジメタクリレート、ジエボキシドのアクリルおよびメタクリルエステル、例えはビスフェノールAのジクリシジルエーテルのアクリルまたはメタクリルエステルを含む。

その他の成分 金型内コーティング組成物は拘束剤および安定剤を含み成形材料分野で便利の方法により組成物の早期重合を遅らせる。-NCO基と-OH基を反応させる触媒を含み、好ましくは錫触媒、例えばジブチル錫ジラウレートまたはオクタン酸銀一銀を含む。ステアリン酸鉛鉄のような触媒剤を組成物に含有させる。所望により不活性粒状充填剤および不透明剤を顔料と共に添加する。アクリレートと共重合性単量体の付加重合用開始剤は、例えば有機過酸化物開始剤を含む。

ガラス繊維強化熱硬化性成形品 成形品は惟一上、次のA~Eの成分を含む不飽和ポリエスチル樹脂組成物から作る。

A. 通常有機ポリオールと有機ポリカルボン酸のポリエスチル化によつて生成し、そのうちの少な

くともノ部がエチレン系不飽和ポリカルボン酸を含む不飽和ガリエステル樹脂。

B. 不飽和ガリエステル樹脂、通常はステレンのための共重合性单體。

C. 樹脂不活性充填剤を含む充填剤、不飽和ポリエステル樹脂と共重合性单體との組合重合用触媒。

D. 鋳型剤。

E. ガラス繊維強化物質。

成形組成物は通常 148.9 °C (300 °F) の範囲内の温度で嵌め合せ金型に入れる。この金型を開封して成形組成物を重合し金型の内側の形状にする。

金型内コーティング 成形品が少くとも部分的に重合し金型の内側の形状になつた後で、金型を開け金型内コーティング組成物を入れる。その後、金型を開封してコーティング組成物が少なくとも成形品のノ表面に広がるようにする。金型を開じたままで成形品を十分な時間さらに完全に硬化させ少くとも成形品のノ表面に接着性コーティングとしてコーティング組成物を硬化させる。

混合する。次いで約 80 °C にて - NCO 基が殆んど全部反応するまでポリエステルを徐々に反応器に添加する。20 重量部の前記ポリウレタンポリアクリレート樹脂および 30 重量部のステレンから、金型内コーティング組成物を調製した。この樹脂状混合物を、金型離型剤としてのステアリン酸亜鉛、炭酸カルシウム充填剤、顔料ペーストおよびセブチルベンゾジエート触媒と混合した。得られた混合物は触媒がない場合良好な保存寿命を示し、触媒を添加後は良好なポットライフを示した。

大きさが 35.56 cm × 35.56 cm (14" × 14") で厚さが 3.175 mm (1/8") のガラス繊維強化ポリエステルの金型で、金型内被覆品を調製した。0.076 mm (3 ミル) 厚さのコーティングを与えるに十分な量のコーティング組成物を開口金型内に加えた。この金型を 2 分間 149 °C (300 °F) に保持した。

得られた生成物は次に示す性質のコーティングであつた。

範囲 硬度 = H

その後金型を開口し軟化性ガラス繊維強化プラスチック成形品を取出すが、これはその少くともノ表面上に本発明コーティング組成物の硬化した接着性コーティングを有する。

実施例 1

ポリウレタンポリアクリレートの調製

次の成分を反応器に混合した。

1 モルのトルエンジイソシアネート、2、4-および 2、6-異性体の混合物；

1 モルのヒドロキシエチルメタクリレート；アジビン酸とジエチレンクリコールとの反応で生成した 1/2 モルの二官能価のポリエフテル、このポリエフテルは酸価が低くヒドロキシル値が 200 ~ 210 である；

ジブチル錫ジラウレート、トルエンジイソシアネートの重量につき $\frac{1}{3}$ 重量パーセント；500 p.p.m. の安定剤；200 p.p.m. の抑制剤。

トルエンジイソシアネートを、約 65 °C にて触媒の存在下でヒドロキシメチルメタクリレートと

カーボナード光沢 = 35 (60° 角度)

接着試験 良好

色彩 均一。

実施例 2

次の成分を実施例 1 のように混合してポリウレタンポリアクリレートを調製した。

1 モルのトルエンジイソシアネート、2、4-および 2、6-異性体の混合物；

1 モルのヒドロキシエチルアクリレート；0.5 モルのポリフロビレンクリコール、分子量 1000。

生成したポリウレタンポリアクリレート 20 重量部を 30 重量部のステレンと混合した。得られたポリウレタンポリアクリレートのステレン溶液をステレン溶液に溶かしたビスフェノール A のジグリシジルエーテルのジメタクリレートエステルと混合した。得られた混合物は 30 % ステレン中にノ重量部のステレン溶液とノ重量部のビスフェノール A のジグリシジルエーテルのジメタクリレートエステルを含んでいた。この透明共混合物に触

漆と充填剤を混合し、コーティングとして2分間
149 r (300 r) ベビテ、実施例1に述べたと同様
の 35.56 cm × 35.56 cm (14" × 14") 金型品に被
覆させた。被覆された被覆品は次の性質を有してい
た。

鉛筆硬度 = F

ガードナー光泽 42 (60° 角度)

接着試験 优秀。

特許出願人 フリーマン・ケミカル・コーポレーション

代理人弁理士 杉 村 晓 秀

同 弁理士 杉 村 輝 作